PATENT SPECIFICATION (11) 1 516 627

1 516 627

(21) Application No. 19275/77 (22) Filed 9 May 1977
(31) Convention Application No. 739659
(32) Filed 8 Nov. 1976 in
(33) United States of America (US)
(44) Complete Specification published 5 July 1978
(51) INT CL² H01L 31/02
(52) Index at acceptance
H1K 1A1 1D3B 2R3A 2R3Y 2S18 2S1E 2S23 2S27 2S2C 2S2D 2S2P 2S5 3E2 3E3 3H 3P2C 3P2D 3P2Y 3P5 3P6 3T1C 3T5Y 3T6A 3T6B 3TY 4C23 4F11G 5B2 5C3G 5CY 5PY 7A1 8P 8V3 9B1 9E 9M 9N2 9N3 9P3 EB

(19)

(54) A METHOD OF PRODUCING A SEMICONDUCTOR PHOTODIODE OF INDIUM ANTIMONIDE AND DEVICE THEREOF

(71) I, DIETER HANS POMMERRENIG, a citizen of West Germany, of 9320 Winborne Road, Burke, Virginia 22015, United States of America, do hereby declare the invention, for which I pray that a patent may be granted to me, and the method by which it is to be performed to be particularly described in and by the following statement:—

This invention relates to a method of producing semiconductor photodiodes having an indium antimonide epitaxial layer of one type conductivity onto an indium antimonide substrate of another type conductivity, and more particularly to such a method wherein the antimony in the epitaxial layer is partially replaced by another element.

Epitaxial growth is a process of growing solid material from a suitable environment onto a substrate. The growth is epitaxial when the material grown forms an extension of the crystal structure of the substrate. By the addition of gases comprising donor or acceptor type impurities, the epitaxially deposited layer may be of n-type or p-type conductivity as desired.

It is commonly known that diffusion processes are used to produce the p-type region of a pn-InSb photovoltaic detectors. Uniformly n-type doped indium antimonide crystals are enclosed together with p-type dopants such as cadmium or zinc in a sealed quartz ampoule. The diffusion will take place at 450—500°C. After removal of the diffused substrate, the material is further processed into single or multi-element semiconductor photodiodes by utilizing standard planar or mesa technologies.

These methods require costly and complicated etching and optimization processes which greatly aggravate the establishment of reproducible, thin p-layer regions and fail completely when extremely thin, uniform thicknesses are required. Therefore, the resulting photoelectric devices suffer in their performance characteristics. Still another method being utilized is the growth of an epitaxial layer of indium antimonide having the opposite conductance type on an indium antimonide monocrystal. This method suffers greatly from the nonstoichiometric transport properties of both species, the indium and antimony, which will result in an epitaxial layer of very low quality.

It was, therefore, necessary to find a method of producing indium antimonide single and multi-element detectors according to the epitaxial growth method, which does not have the deficiency of the conventional epitaxial methods.

The main demands placed upon the epitaxial process are restoration of the stoichiometry of the epitaxial layer, to assure equivalent and a sufficent partial pressure of all gas species involved and to apply standard device processing technologies to the production of photoelectric indium antimonide diodes. These requirements can be fulfilled by executing the epitaxial process in an apparatus having the capability of producing epitaxial layers of the desired composition.

Accordingly, an object of the invention is to eliminate the above and other deficiencies of the prior art.

According to one aspect of the present invention there is provided a method of producing a semiconductor photodiode, comprising the steps of forming a substrate of indium antimonide of one type of conductivity; epitaxially growing onto said substrate a layer of indium antimonide of another type of conductivity, and with the antimony partially replaced with arsenic or phosphorus; and fabricating a photodiode from said substrate and epitaxial layer.

Preferred epitaxial layers may encompass

$$InAs_xSb_{1-x}$$

wherein x is from 0.01 to 0.50, preferably within the range of 0.01 to 0.05, and most preferably 0.05. The same ratios hold for phosphorus.

According to another aspect of the present invention there is provided a photodiode, comprising a substrate of indium antimonide of one type conductivity; an epitaxial layer on said substrate of another type of conductivity and of indium antimonide having the antimony partially replaced with arsenic or phosphorus; an ohmic contact on said epitaxial layer; and an electrode connected directly or indirectly to said substrate.

Figure 1 depicts an illustrative apparatus to practice the invention wherein vapor phase epitaxial depositing is accomplished.

Figure 2 depicts an illustrative apparatus to practice the invention wherein liquid phase epitaxial depositing is accomplished.

Figure 3 depicts an illustrative substrate having an epitaxial layer grown thereon, with the epitaxial layer having partial substitution of arsenic or phosphorus for antimony in the indium antimonide.

Figures 4A—4F depict the step by step production of a mesa configuration photoconductive device employing the inventive method; and

Figures 5A—5G depict step by step production of a photoconductive device employing the inventive method.

Figure 1 depicts a typical epitaxial gas or vapor phase reactor apparatus for growing epitaxial layers on a substrate, comprising a furnace chamber 1, having a temperature and heating control system not shown, a removable cap 2, gas inlet 4 and gas exhaust 3. Through inlet 4 may be supplied different gases for the deposition of or growth of a suitable layer. Within the chamber 1 may be placed crystal dish 9 on which a substrate 10, such as of indium antimonide may be placed. Also in chamber 1 there may be placed another dish 11 on which may be placed solid indium 12, and another dish 13, on which may be placed, for example, a dopant 14 such as zinc or cadmium for p-type doping and tin or tellurium for n-type doping. From sources 5, 6, 7 and 8, there is supplied for example, reagent gases H_2, HCl, AsH_3, or PH_3 and SbH_3, respectively, with suitable flow control with known type of metering.

In operation of Figure 1, the dish 9 having indium antimonide slice 10, such as of n-type conductivity, thereon is charged through the right end having cap 2 removed therefrom, and into the chamber 1. Also, the containers 11 and 13 having loaded thereon solid indium and zinc dopant, respectively, are also charged into the chamber 1, through the open right end. Then cap 2 is used to close chamber 1. Chamber 1 is then purged by supplying hydrogen gas from source 6 through inlet 4. The chamber is then raised in temperature to a range of about 480°C to 520°C. The temperature of the indium is raised to about 700°C and that of zinc 14 is raised to about 380°C. As the temperature of the reaction chamber approaches a constant value, the epitaxial growth atmosphere is established in chamber 1 by supplying for example, antimony hydride as an antimony source from source 5 and arsine as an arsenic source from source 8, and hydrogen chloride as a transport agent for both the indium and zinc, from source 7. The gases are supplied through the single common inlet 4, or through a plurality of individual inlets. The hydrogen is continuously supplied, serving as a carrier and reducing gas. Zinc is utilized to provide p-type doping while the epitaxial layer is being grown. Of course, cadmium can also be used to provide p-type doping. If n-type doping is desired tin or tellurium may be used.

By suitably adjusting the molecular ratio of stibine and arsine, the compositional ratio of epitaxial film can be altered. The mixed crystal

$$InAs_xSb_{1-x}$$

should have the ratio wherein x is between 0.01 to 0.50, and preferably toward the lower range of 0.01 to 0.05, and most preferably wherein x=0.05. The same ratios are applicable for use of phosphorus in place of arsenic. In the gas phase operation, this can be done by suitable adjustment of the flow rates of the reagent gases using conventional metering systems. For example, using a 36 inches long, 2 inches inner diameter reactor, flow rates as follows will produce

$$InAs_{0.05}Sb_{0.95}:$$

H_2=500 to 1,000 cc/min; SbH_3=10 to 25 cc/min; AsH_3=50 to 100 cc/min and HCl=3 to 6 cc/min.

When a sufficient period of time has elapsed, such as for example 30 to 60 minutes, for the growth of p-type indium antimonide (using zinc for the dopant) epitaxial layer, to the desired thickness, such as 0.4 microns, the reagent gases are turned off. After sufficient time for purging of the atmosphere in the chamber 1, such as about 30 minutes, the furnace is turned off and left to cool down to room temperature. The dish 9 is then removed from the

chamber 1 and the chip is then ready for further fabrication, such as placement of ohmic contacts, which may be of gold of 2,000 to 5,000 Å, and etching and shaping of the chips.

In Figure 2, there is depicted a liquid phase epitaxial reactor comprising a furnace chamber 21, which is supported by support 22 to be tiltable for example up to 30° in either direction from the horizontal, an inlet 25 for supplying hydrogen gas, and an outlet 24 for exhausting the atmosphere, and a removable end cap 23 for sealing the chamber 21. Within the reactor there may be placed a boat 26 having therein a slice 29 for example of indium antimonide on a support 28, and a mixture 27 of for example indium, antimony, and arsenic in desired compositional proportions and a dopant such as zinc for p-type conductivity. The slice 29 may already be of an n-type material, as was the case in the Figure 1 slice 10. The arsenic may be replaced with phosphorus. Initially, an indium antimonide slice 29 is placed on one end of boat 26 in such a manner as to not be in contact with the metallurgical mixture 27 which is placed at the opposite end of the boat 26. The boat 26 containing the slice 29 on support 28 and mixture 27 may be charged through the right end of chamber 21, and thereafter capped with removable cap 23.

In the operation of the apparatus of Figure 2, the boat 26 which may be of quartz is first loaded with the metallurgical mixture 27 at one end and the support 28 having an indium antimonide slice 29 at the other end. Then boat 26 is placed in chamber 21. Then, cap 23 is closed. Then, hydrogen gas is supplied, such as at a flow rate of 500 to 1,000 cc/min. in a 2" cylindrical inner diameter chamber 20" long, through inlet 25 to purge the chamber. After sufficient purging, which may be about 30 minutes, heat is applied to chamber 21 and raised to a temperature of about 500°C. This temperature will produce a uniform melt of the mixture 27 without effecting the characteristics of the indium antimonide monocrystal 29. As the temperature of the chamber reaches equilibrium, which is about 20 minutes, the chamber 21 is tilted in such a way that the liquid melt 27 will roll over slice 29 in a complete manner, as shown in Figure 2. After a suitable time, such as five minutes, has elapsed, the temperature of chamber 21 is sequentially lowered in small increments, in order to shift the thermodynamic equilibrium of the melt to solid state, thus resulting in the growth of the epitaxial layer. The thickness of the epitaxial layer is a function of the length of the intervals and composition of the melt. After the desired layer thickness has been attained, such as 0.4 micron, the chamber 21 is purged, the heat turned off and the chamber is cooled to room temperature. The boat 26 is then removed from chamber 21.

Figure 3 shows a typical device wherein onto substrate 31, for example of indium antimonide, is epitaxially grown, an epitaxial layer 32, wherein the antimony has been partially substituted with arsenic or phosphorus, in the ratio of

$$InAs_xSb_{1-x},$$

wherein x is 0.01 to 0.50, preferably 0.01 to 0.05 and most preferably 0.05. The same holds for phosphorus. The foregoing apparatuses of Figures 1 and 2 may be used to produce such epitaxial growth with appropriate doping.

Figures 4A—4F show a photodiode using a mesa type configuration. Either of the above apparatus may be used to obtain this device together with ordinary photolithographic and fabrication techniques. First a slice of indium antimonide of n-type conductivity is used as a substrate 40. Onto this substrate 40 is epitaxially grown an indium antimonide epitaxial layer 41 (see Figure 4B) having the antimony partially substituted with either arsenic or phosphorus in amounts to satisfy the above compositional ratios, and doped, for example, with p-type conductivity. Next, a photoresist 42 is placed on the epitaxial layer 41 and subsequently stripped to provide a window, and in the window a gold ohmic contact 43 is deposited or placed. The ohmic contact is about 2,000 to 5,000 Å in thickness. The photoresist may be, for example, "Shipley Photoresist AZ 1350" and the stripper may be a "Shipley Stripper", both of which are readily available on the commercial market. The results are shown in Figure 4C. Then, the photoresist 42 is stripped again, and another photoresist 44 is placed over both the epitaxial layer 41 and the gold contact 43 as shown in Figure 4D. Then, as depicted in Figure 4E, the epitaxial layer 41 and the substrate 40 are both etched away, resulting in a mesa type arrangement. The photoresist 44 is removed, and as shown in Figures 4F, leads are placed on the contact 43, and on the substrate 40. The substrate is mounted on a metallic plate 45, such as by use of epoxy.

In Figures 5A—5G, there are depicted a photodetecting device produced in accordance with the method of this invention. In Figures 5A and 5B, an indium antimonide substrate 50 of n-type conductivity has deposited thereon silicon dioxide layer 53. The silicon dioxide precipitation on the crystal surface 50 is preferably effected through pyrolysis of

organo-silicon compounds, such as silicon chloroform, at a temperature of approximately 400—500°C. The carrier concentration of the substrate 50, as in the substrate of Figure 4A—4F, may be in the order of 10^{15} to 10^{16} atoms/cm^3. Then, as shown in Figure 5C, a photo-resist 52 is placed on the silicon dioxide layer 53 to form a window 54 as shown. Then, the oxide layer 53 is etched away in that window area 54 to leave as shown in Figure 5D, the surface of substrate 50 exposed. The etching may be done by using buffered hydrofluoric acid on the exposed area, such as the window 54, to remove the oxide layer. The photoresist is stripped away, and the oxide layer 53 is left remaining. Then, the substrate 50 and oxide layer 53 are placed in either the apparatus of Figures 1 or 2, and the epitaxial layer 51 having the antimony of the indium antimonide partially replaced by arsenic or phosphorus in accordance with the ratio as discussed above, is grown onto substrate 50. This is shown in Figure 5E. Then, in Figure 5F, a photoresist layer 56 with a window 57 is placed on the oxide layer 53 and epitaxial layer 51, as shown. Into the window 57, a gold ohmic contact 61 is deposited in contact with the epitaxial layer 51. Next, the substrate is placed securely on a metallic plate 58, such as by means of an epoxy. Then, as shown in Figure 5G, the photoresist 56 is removed, and the electrode lead 59 is placed on ohmic contact 61 and electrode lead 60 is placed on metallic plate 58.

The diodes formed using planar or mesa techniques, can then be used, for example, in infrared detectors of various types, either as single devices or together in groups of two or more in a multi-array arrangement.

Actual examples of the method are as follows.

EXAMPLE 1

Using a vapor phase epitaxial deposition reactor, such as shown in Figure 1, an epitaxial layer of indium antimonide having the antimony partially replaced with arsenic was grown onto an indium antimonide substrate. The substrate was n-type conductivity and the epitaxial layer was p-type. The cylindrical reactor of Figure 1, was about 36 inches long, with an inside diameter of about 2 inches and thickness of about 4 inches. The reagent gases used with the following source pressures, were as follows: From source 6, H_2 at 20.0 p.s.i., with a variance of ±3 or 4 p.s.i.; from source 5, SbH_3 at 14.3 p.s.i., with a variance of a range of 10 to 15 p.s.i.; from source 8, AsH_3 at 14.3 p.s.i. with a variable range of 10 to 15 p.s.i.; and from source 7, HCl at 14.3 p.s.i. with a variable range of 10 to 15 p.s.i. Into a crystal dish 9, was placed a slice 10 of indium antimonide having n-type conductivity; the slice was about 3 cm^2, and had a thickness of about 8 mils. Also, placed in the container 11 was about 5 grams of solid indium 12 of high purity, such as over 99.9999 percent. In container 13 was placed a pellet 14 of about 2 milligrams of zinc for providing p-type doping to the epitaxial layer. The chamber 1 was then closed with cap 2, and flushed for about 30 minutes with a stream of hydrogen. The chamber 1 was raised in temperature of about 480°C. The flow rates of hydrogen was 500 cc/min. The flow rates of AsH_3 was 80 cc/min; the flow rate of SbH_3 was 20 cc/min; and the flow rate of HCl was 5 cc/min. The time of exposure of the reagent gases to the substrate at the heated temperature was about 30 minutes. This produced a thickness of epitaxial layer of about 0.4 microns. The layer was of

$$InAs_{0.5}Sb_{0.95}.$$

The chamber was then cooled to room temperature and the substrate 10 having the grown epitaxial layer was removed. Then, as shown in Figures 4 and 5, devices were fabricated therefrom.

EXAMPLE 2

Example 1 was repeated except PH_3 at a pressure of 14.3 p.s.i. and a variable range of 10 to 15 p.s.i. at the source 5, and a flow rate of 60 cc/min, was used. Similar results as in Example 1 were obtained.

EXAMPLE 3

A photodetecting device was produced using the apparatus of Figure 2, namely, a liquid phase epitaxial growth apparatus. The cylindrical chamber 21 was about 18 inches long, 2 inches inner diameter, and 4 inches thick. Hydrogen at a pressure of 20 p.s.i. with a variable range of ±3 or 4 p.s.i. at the source 25 was supplied to purge the chamber at a flow rate of 500 cc/min. The metallurgical mixture 27 was comprised of 4.5 grams of indium, 4.5 grams of antimony, and 1.0 grams of arsenic, and 1 milligram of zinc pellets. The substrate was indium antimonide slice 29 of 3 cm^2 and 8 mils thickness and n-type conductivity. After purging with hydrogen gas from source 25, the furnace 21 was heated to about 500°C. The mixture was disposed on the right side of boat 26. After about 20 minutes, the mixture melted. After about 5 minutes the melt was mixed, and chamber 21 was tilted to cause the mixture melt 27 to completely cover slice 29. After about 10 minutes, an epitaxial layer was grown on the substrate 29. The chamber 21 was purged, the temperature cooled to room temperature,

and the boat 26 was removed. The slice 29 having an epitaxial layer was removed. The epitaxial layer was about 0.4 microns, and was of

$$InAs_{0.05}Sb_{0.95}.$$

The diode was then made into devices, such as by planar or mesa techniques.

EXAMPLE 4

Example 3 was repeated except that phosphorus of 1.0 grams was used in place of arsenic. The results were similar.

In the foregoing examples, also, the p-type dopant could have been cadmium, and the n-type dopant tellurium or tin.

The foregoing description is illustrative of the principles of this invention. Numerous variations and modifications thereof would be apparent to the worker skilled in the art. All such variations and modifications are to be considered to be within the scope of this invention.

WHAT I CLAIM IS:—

1. A method of producing a semiconductor photodiode, comprising the steps of

forming a substrate of indium antimonide of one type of conductivity;

epitaxially growing onto said substrate a layer of indium antimonide of another type of conductivity, and with the antimony partially replaced with arsenic or phosphorus; and

fabricating a photodiode from said substrate and epitaxial layer.

2. The method of Claim 1, wherein said epitaxial layer is of

$$InAs_xSb_{1-x},$$

wherein X is from 0.01 to 0.50.

3. The method of Claim 2, wherein said epitaxial layer is of

$$InAs_xSb_{1-x},$$

wherein x is from 0.01 to 0.05.

4. The method of Claim 3, wherein said epitaxial layer is of

$$InAs_xSb_{1-x},$$

wherein x is 0.05.

5. The method of Claim 1, wherein said epitaxial growth is by vapor phase.

6. The method of Claim 1, wherein said epitaxial growth is by liquid phase.

7. The method of Claim 1, wherein said substrate is of n-type conductivity; and said epitaxial layer is of p-type conductivity.

8. A method of producing a semiconductor photodiode substantially as hereinbefore described with reference to the accompanying drawings.

9. A photodiode, comprising

a substrate of indium antimonide of one type conductivity:

an epitaxial layer on said substrate of another type of conductivity and of indium antimonide having the antimony partially replaced with arsenic or phosphorus;

an ohmic contact on said epitaxial layer; and

an electrode connected directly or indirectly to said substrate.

10. The device of Claim 9, wherein said substrate is of n-type conductivity and said epitaxial layer is of p-type conductivity.

11. The device of Claim 9, wherein said epitaxial layer is of

$$InAs_xSb_{1-x},$$

wherein x is from 0.01 to 0.50.

12. The device of Claim 11, wherein x is from 0.01 to 0.05.

13. The device of Claim 12, wherein x is 0.05.

14. The device of Claim 9, wherein said photodiode is of mesa configuration.

15. The device of Claim 9, wherein said photodiode is of mesa configuration.

16. The device of Claim 9, wherein a plurality of photodiodes are arranged in a multiple array.

17. A photodiode substantially as hereinbefore described with reference to the accompanying drawings.

LANGNER PARRY,
Chartered Patent Agents,
59—62, High Holborn,
London, WC1V 6EJ.
Agents for the Applicants.

Printed for Her Majesty's Stationery Office, by the Courier Press, Leamington Spa, 1978
Published by The Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.

1516627 COMPLETE SPECIFICATION

2 SHEETS *This drawing is a reproduction of the Original on a reduced scale*

Sheet 1

Fig.1

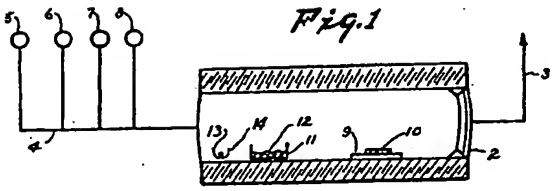


Fig.4C

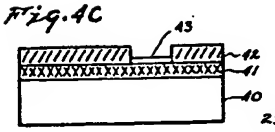


Fig.2

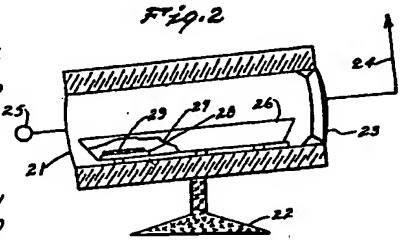


Fig.4D

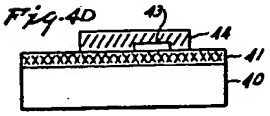


Fig.4E

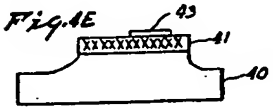


Fig.3

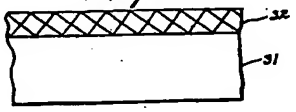


Fig.4F

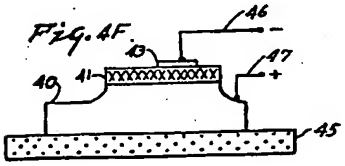


Fig.4A

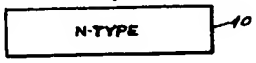
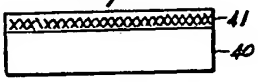


Fig.4B



1516627 COMPLETE SPECIFICATION
2 SHEETS This drawing is a reproduction of the Original on a reduced scale
Sheet 2

Fig.5A

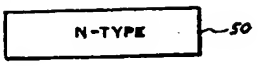


Fig.5B

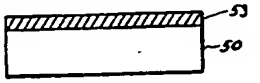


Fig.5C

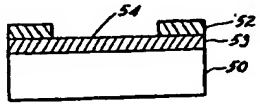


Fig.5D

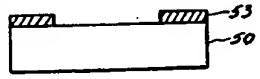


Fig.5E

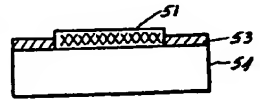


Fig.5E

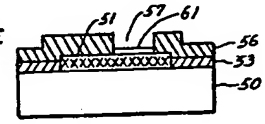
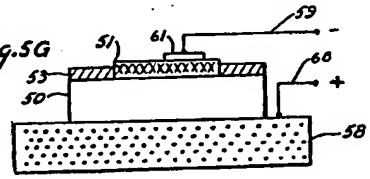


Fig.5G



⑲日本国特許庁　　⑪特許出願公開

公開特許公報　　昭53—58791

⑤1Int. Cl.²	識別記号	⑤2日本分類	庁内整理番号	④3公開　昭和53年(1978)5月26日
H 01 L 31/10		99(5) J 42	6655—57	
H 01 L 21/205		99(5) B 15	7739—57	発明の数　2
				審査請求　有

(全 6 頁)

⑤4半導体ホトダイオード装置および製造方法

⑦1特　　願　昭52—107155
⑦2出　　願　昭52(1977)9月5日
優先権主張　⑧2 1976年11月8日 ⑧3 アメリカ国(US) ⑧1 739659

⑦2発　明　者　デイタ・エツチ・ポメレニツク
アメリカ合衆国バージニア州10020バーク・ウインボーンロード9320
⑦1出　願　人　浜松テレビ株式会社
浜松市市野町1126番地－1

明　細　書

1. 発明の名称

半導体ホトダイオード装置および製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一方の導電型のインジウムアンチモナイドの基板上に他の導電型のインジウムアンチモナイドのアンチモンの一部をひ素または燐で置換した層をエピタキシャル成長した後、該基板と該エピタキシャル層よりなる物質から装置を作ることを特徴とする半導体ホトダイオードの製造方法。

2. インジウムアーセニツクアンチモナイド($InAs_xSb_{1-x}$)のエピタキシャル層において、$x=0.01\sim0.50$を特徴とする特許請求の範囲1の製造方法。

3. インジウムアーセニツクアンチモナイド($InAs_xSb_{1-x}$)のエピタキシャル層において、$x=0.01\sim0.05$であることを特徴とする特許請求の範囲2の製造方法。

4. インジウムアーセニツクアンチモナイド($InAs_xSb_{1-x}$)のエピタキシャル層において、$x=0.05$であることを特徴とする特許請求の範囲3の製造方法。

5. 気相エピタキシャル法によつてエピタキシャル成長する特許請求の範囲1の製造方法。

6. 液相エピタキシャル法によつてエピタキシャル成長する特許請求の範囲1の製造方法。

7. インジウムアンチモナイドの基板がn型の導電性でエピタキシャル成長した層がp型の導電性であることを特徴とする特許請求の範囲1の製造方法。

8. 一方の導電型のインジウムアンチモナイドの基板と該基板上の他の導電型のインジウムアンチモナイドのアンチモンの一部をひ素または燐で置換したものからなるエピタキシャル層と該エピタキシャル層上のオーム接触部と該基板に直接または間接に接続した電極よりなるホトダイオード。

9. 基板がn型の導電性でエピタキシャル層がp型の導電性である特許請求の範囲8のホト

ダイオード。

10. インジウムアーセニックアンチモナイド（$InAs_xSb_{1-x}$）のエピタキシャル層において、$x=0.01\sim0.50$ であることを特徴とする特許請求の範囲8のホトダイオード。

11. $x=0.01\sim0.05$ であることを特徴とする特許請求の範囲10の装置。

12. $x=0.05$ であることを特徴とする特許請求の範囲11の装置。

13. プレーナ型であることを特徴とする特許請求の範囲8の装置。

14. メサ型であることを特徴とする特許請求の範囲8の装置。

15. 多素子アレイに配列したことを特徴とする特許請求の範囲8の装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明はインジウムアンチモナイド半導体からなるホトダイオードおよびその製造方法に関するものである。より詳細には一方の導電型のインジウムアンチモナイド基板上に他方の導電型のイン

ジウムアンチモナイド層を通常の気相または液相エピタキシャル法によつて成長する際にエピタキシャル層のアンチモンの一部をひ素または燐に置換することによつて得られた半導体から高性能な光電装置を得ようとするものである。

従来、pn接合インジウムアンチモナイド光起電型素子を作る方法としてn型にドープしたインジウムアンチモナイド結晶をカドミウムまたは亜鉛のようなp型のドーパントと共に石英のアンプルに封じ込み、450～500°Cに加熱して分散しp型の領域を形成し、その後積準的なプレーナ法またはメサ法によつて一素子または多素子ホトダイオードに仕上げることは知られている。しかしこの方法はコストが高く、複雑かつ条件の厳しいエッチングの工程が必要であり、薄いp型層の領域を得るための再現性が悪いものである。また別の方法として一方の導電型のインジウムアンチモナイド単結晶に他の導電型のインジウムアンチモナイドのエピタキシャル成長をすることがあつた。しかしこの方法はインジウムアンチモナイドの輸送

性が化学論的な値からずれているので非常に質の悪いエピタキシャル層が成長する。

本発明はエピタキシャル成長法に従いながら上述の従来のエピタキシャル法の欠陥をもたないインジウムアンチモナイドホトダイオード装置とその製造方法を得ることにある。エピタキシャルの方法に課せられる最大の条件はエピタキシャル層の化学量論的な再現、すなわち、すべてのガスについて分圧を保証しその結果得られる化合物の結晶の化学等量性を保証すること、および半導体の基本的な処理技術をインジウムアンチモナイドの光ダイオードの製作に適用することである。これらの条件は所望の組成のエピタキシャル層を製作することの可能な製造装置の中でエピタキシャル工程を実行することによつて満たされる。

従つて本発明の目的は従来技術のもつ上述のおよびその他の欠点を取除くことである。これらの目的は1つの導電性のインジウムアンチモナイドにアンチモンの一部をひ素または燐で置き換えた他の導電性のインジウムアンチモナイドのエピタ

キシャル層を成長させる方法とその方法によつて作られた半導体によつて達せられる。ホトダイオードやその他の装置はこのようにして作られる。望ましいエピタキシャル層はその組成を $InAs_xSb_{1-x}$ と表わせば、$x=0.01\sim0.50$ でより望ましい範囲は0.01～0.05最適値は0.05である。この比率は燐の場合にも当てはまる。

本発明の特徴はアンチモンの一部をひ素または燐で置き換えたインジウムアンチモナイドのエピタキシャル層にある。そして該エピタキシャル層の組成を $InAs_xSb_{1-x}$ と表わせば、$x=0.01\sim0.50$、望ましくは0.01～0.05、最適値は0.05である。

次に本発明を図に基づき詳細に説明する。

第1図は基板上にエピタキシャル層を成長する典型的な気相エピタキシャル反応装置を示す。その反応装置は図示していない温度調整システムと加熱装置を有する炉室1、取外しが出来る蓋2、排気管3およびガス導入管4から構成されている。炉室1の中に石英の皿9が置かれ、その上にインジウムアンチモナイドの基板10が置かれている

。また炉室1の中には固体インジウム12の置かれた皿11とたとえば亜鉛若しくはカドミウムのようなp型ドーパントまたは錫若しくはテルルのようなn型ドーパントの置かれた皿13が置かれている。供給源5，6，7および8からたとえば試料ガスである水素，塩化水素，水素化燐（PH_3）および水素化アンチモン（SbH_3）をそれぞれ流量コントロールしガス導入管4を経て炉室1に供給することができる。エピタキシャル成長に際してはたとえばn型導電性のインジウムアンチモナイド薄片10を乗せた皿9を蓋2の挿入口を通して炉室1へ入れる。固体インジウムを乗せた皿11と亜鉛ドーパントを乗せた皿13も同様に炉室1に入れた後、蓋2によつて挿入口を閉じる。炉室1を浄化するため供給源6から水素ガスを供給する。それから炉室1の温度を480～520°Cに上げる。インジウムの温度を約700°C に、亜鉛14の温度を約380°C に上げる。炉室の温度が一定の値になつたとき、たとえば供給源5からアンチモンの供給体として水素化アンチモン，供給源8からひ素の供給体として

（7）

適している。たとえば所望の厚さが0.4μmのとき30～60分かけてp型インジウムアンチモナイドのエピタキシャル層を成長させた後、試料ガスを十分排出するため約30分排気運転を継続し、炉の熱源を切り放置して室温まで冷却する。そして炉室1から皿9を取出しインジウムアンチモナイド薄片10を厚さ2000～5000Åの金のオーミック接触の形成し、エッチングおよび所望の形状に工作するための前処理をする。

第2図に示す装置は本発明の他の製造装置である。支持台22は炉室21を水平からどちらかの方向に約30度傾けることが出来るものである。その他、水素ガス供給のための導入管25，排気管24および炉室の開閉可能な蓋23が示されている。反応炉21の中には支持板28に乗せたn型導電性のインジウムアンチモナイドの薄片29とインジウム，アンチモンおよびひ素の所望の組成比の混合物27と亜鉛のようなp型導電性のドーパントがボート26に入れて配置されている。最初はインジウムアンチモナイドの薄片29と金属の混合物27とは接触しな

（9）

水素化ひ素，そして供給源7からインジウムと亜鉛のキャリヤとして塩化水素を炉室1へ供給してエピタキシャル成長の条件をつくる。水素はキャリヤガスと還元ガスとして常に供給されている。またエピタキシャル層が成長する間p型ドーパントを供給するため亜鉛が使われる。亜鉛の代りにカドミウムであつても良いしn型ドーパントが必要なら錫またはテルルを使う。水素化アンチモン（SbH_3）と水素化ひ素（AsH_3）の量を適当に調整してエピタキシャル成長層の組成を変えることができる。

前述したように、混晶を$InAs_xSb_{1-x}$と表わせばx＝0.01～0.05が可能であり、好ましくは0.01～0.05のように該範囲の比較的低い範囲がよく、最良の値は0.05である。同様なことはひ素に代えて燐を使う場合にもあてはまる。炉室の大きさが長さ36インチ，直径2インチのとき$InAs_{0.05}Sb_{0.95}$を作るには水素は500～1000cm^3/分，水素化ひ素（AsH_3）は50～100cm^3/分，水素化アンチモン（SbH_3）は10～25cm^3/分，そして塩化水素3～6cm^3/分が

（8）

いようにそれぞれボート26の両端に配位する。炉室21は長さ20インチ，内径2インチの円筒型で最初500～1000cm^3/分の流速の水素ガス供給源25から約30分供給して清浄化される。この後、炉室21を約500°Cにしてインジウムアンチモナイド単結晶29の特性に影響することなく、混合物27を均一に溶融する。約20分で炉室の温度は平衡に達した後に炉室21を傾けて溶融体27は薄片29の上に完全に流れ込む。第2図はこの状態を示している。適当な時間たとえば5分程度経過してから炉室は極めてゆつくり徐冷する。エピタキシャル成長層を形成するように、溶融体から固体へ移行させるためである。エピタキシャル成長層の厚さはこの時間と溶融体の組成によつて決まる。エピタキシャル成長層がたとえば0.4μmの厚さに達したとき炉室を浄化し、熱源を切り、室温を下げ、しかる後ボート26を取出す。

第3図はインジウムアンチモナイドの基板31にエピタキシャル成長した層32の例である。このエピタキシャル層32はインジウムアンチモナイドの

（10）

アンチモンの一部をひ素または燐で置換したもので、その比率は $InAs_xSb_{1-x}$ または InP_xSb_{1-x} と表わしたとき $x=0.01$～0.50 であるが好ましい範囲は $x=0.01$～0.05，最良の値は 0.05 である。上述2例のエピタキシャル成長過程で適切なドーピングが行なわれることは言うまでもない。

第4図はメサ型光導電装置の製造過程を示すものである。これは通常知られている写真食刻法によつて可能である。第4図Aに示すものはn型導電性のインジウムアンチモナイドの薄片で基板40として使われる。この上に第4図Bに示すようにエピタキシャル層41が成長される。この層はインジウムアンチモナイドのアンチモンの一部をひ素か燐で置換したp型導電性のものである。詳細には前述2例のエピタキシャル成長の説明において述べた。次に第4図Cに示すようにエピタキシャル層41にフオトレジスト42を塗布し、その一部を剥がして金のオーミック接触43を取付ける。この厚さは2000～5000Åである。フオトレジスト42を剥した後、第4図Dに示すように別のホトレジス

(11)

ト44をエピタキシャル層41とオーミック接触43の上に塗布する。そして第4図Eに示すようにエピタキシャル層41と基板40の一部がエッチングによつて除去され、メサ状になる。ホトレジスト44を除去した後、オーミック接触43と基板40にリード線が取付けられ基板をエポキシ樹脂などで金属板に接着する。この状態が第4図Fである。

第5図はプレーナ型ホトダイオード装置の製造過程を示すものである。第5図Bにn型導電性のインジウムアンチモナイド基板50の一方の面上に二酸化シリコン層53が付着されているものを示す。この二酸化シリコン層53はシリコンクロロフオルムを塗布し、400～500°Cに加熱して得られる。基板50のキヤリヤ濃度は 10^{15}～10^{16} cm^{-3} 程度である。二酸化シリコン層53の一部を除去するため、第5図Cに示すようにホトレジスト42を塗布し薄い沸酸でエッチングする。第5図はこの結果物である。さらに第5図Eに示すように基板54の上に第1図または第2図に示した装置を用い、前述のエピタキシャル成長の方法によつてエピタキシャル

(12)

層51を形成する。この層の組成は前述したものと同じくインジウムアンチモナイドのアンチモンの一部をひ素または燐で置換したものである。次に該エピタキシャル層に対応する一部に窓を有するようにホトレジスト56を塗布し、該窓の部分に金のオーミック接触61を形成する。次にホトレジスト56を除去し、さらにリード線を取付け、金属板に接着する。このようにして作られた素子を第5図Gに示す。上述のメサ型およびプレーナ型の装置は単一で赤外線検出器として使われることもあれば、アレーとして複数個同時に使用することもある。さらに具体的に実施例をデータで示す。

第1例　第1図に示すような気相エピタキシャル反応装置を使用してインジウムアンチモナイド基板上にアンチモンの一部をひ素で置換したインジウムアンチモナイドのエピタキシャル層を成長させる。基板はn型導電性でエピタキシャル層はp型導電性である。第1図の円筒型反応装置は長さ約36インチ，内径2インチ，壁の厚さ4インチである。試料ガスはそれぞれ次に示す供給源から

(13)

それぞれについて示す圧力で供給される。すなわち供給源6から水素ガスを圧力 20 ± 4 psiで、供給源5から水素化アンチモン（SbH_3）を14.3 psiを最適値として10～15 psiの圧力で、供給源8から水素化ひ素（AsH_3）を14.3 psiを最適値として10～15 psiの圧力で、供給源7から塩化水素を14.3 psiを最適値として10～15 psiで供給される。石英の皿9にn型導電性の面積3 cm^2，厚さ0.2 mmのインジウムアンチモナイドの薄片10を置く。また容器11に純度99.9999パーセント以上の固型インジウム約5 gを置く。容器13にエピタキシャル層にp型ドーピングするための約2 mgの亜鉛のペレット14を置く。それから炉室1は蓋2で閉じ、約30分間水素を流して清浄化する。炉室1を約480Cの温度に加熱して流量500 cm^3/分で水素を、流量80 cm^3/分で水素化ひ素（AsH_3）を、流量20 cm^3/分で水素化アンチモン（SbH_3）を、流量5 cm^3/分で塩化水素を流す。約30分間該加熱温度で基板を試料ガスに接触させる。このようにして厚さ約0.4 μmのエピタキシャル層が生じる。この層は $InAs_{0.9}$

(14)

$Sb_{0.95}$である。炉室は室温に冷却され、エピタキシャル層の成長した基板10が取り出される。それから第4図および第5図に示すようにホトダイオード装置はその基板から作られる。

第2例　第1例において供給源5から供給されるガスを圧力14.3 psiを最適値として10～15 psiの水素化錫（PH_3）に代え流量60 cm^3/分で流す。第1例とほぼ同様の結果が得られる。

第3例　ホトダイオード装置を第2図に示す装置すなわち液相エピタキシャル装置を使つて作る。円筒型炉室21は長さ約18インチ，内径2インチ，炉壁の厚さ4インチである。供給源25から圧力20±4 psiの水素ガスを流量500 cm^3/分で炉室を清浄化するために供給する。金属の混合物27はインジウム4.5 g，アンチモン4.5 g，ひ素1.0 gと1 mgの亜鉛の粒からなる。基板は面積0.2 mmのインジウムアンチモナイド薄片29である。供給源25から流す水素ガスで清浄化した後、炉21は約500°Cに加熱する。金属の混合物をボート26の右端に配置する。約20分後に溶解し、その後約5分で混合する

明を実施する装置の例を示す図である。

第3図はエピタキシャル層の成長した基板を示す図である。

第4図および第5図は本発明のホトダイオード装置の製作過程を示す図である。

特許出願人　浜松テレビ株式会社

。そして炉室21を傾けて混合物の溶融体で薄片29を完全に覆う。さらに10分後にエピタキシャル層29が基板上に成長する。炉室21を清浄し、室温に冷却しボート26を取り出し、その中からエピタキシャル層の成長した薄片29を取り出す。このエピタキシャル層は厚さ0.4 μmでその組成は$InAs_{0.05}Sb_{0.95}$である。この薄片をプレナ技術またメサ技術によつてホトダイオード装置に作る。

第4例　第3例においてひ素を1.0 gの倍に換える。その結果はほぼ第3例と同じである。

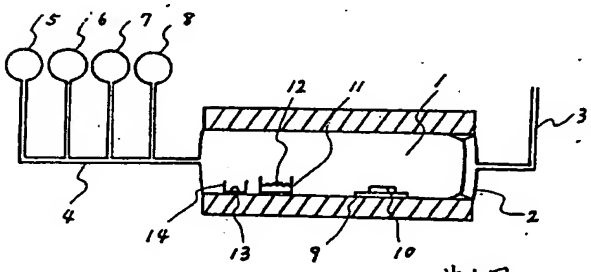
以上の例においてp型ドーパントがカドミウムであつてもよい。またn型ドーパントがテルルまたは錫であつてもよい。

以上の説明は本発明の例である。従つて本発明の精神を損わない実施例もまた本発明に含まれる。

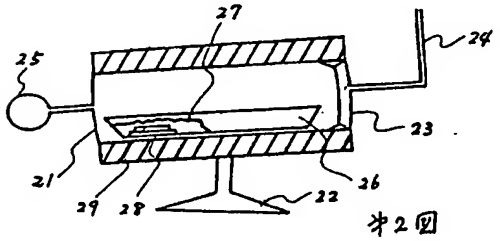
4.　図面の簡単な説明

第1図は気相エピタキシャル成長によつて本発明を実施する装置の例を示す図である。

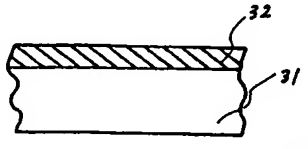
第2図は液相エピタキシャル成長によつて本発



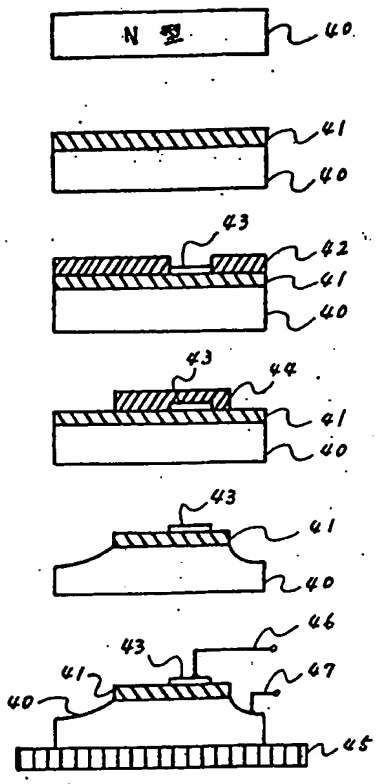
第1図



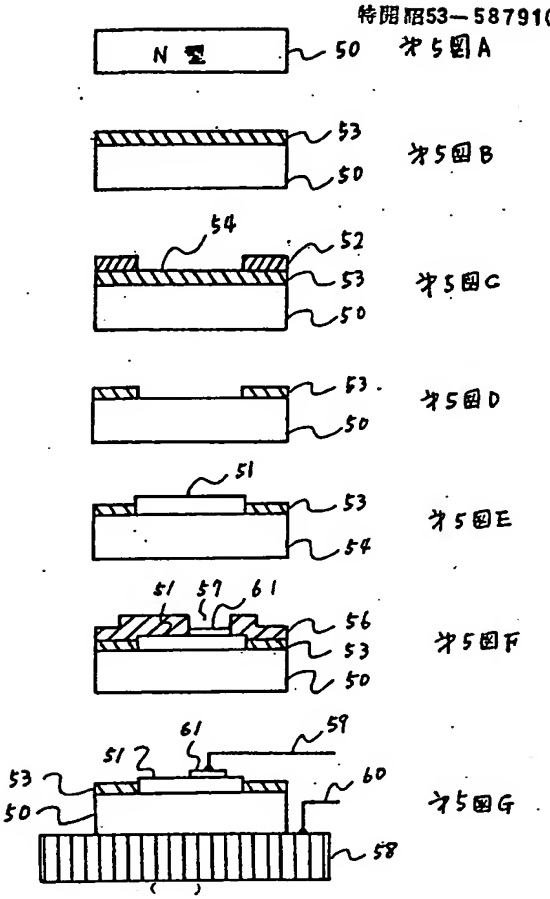
第2図



第3図



第4図A
第4図B
第4図C
第4図D
第4図E
第4図F



第5図A
第5図B
第5図C
第5図D
第5図E
第5図F
第5図G